

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05169845 A**

(43) Date of publication of application: **09.07.93**

(51) Int. Cl

B41M 5/38

(21) Application number: **03341158**

(22) Date of filing: **24.12.91**

(71) Applicant: **KANZAKI PAPER MFG CO LTD**

(72) Inventor: **KONDO HIROMASA
OKUMURA YOSHITAKA
IWASAKI HIROSHI**

**(54) IMAGE-RECEIVING SHEET FOR THERMAL
TRANSFER RECORDING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain high recording sensitivity by forming an intermediate layer containing composite thermoplastic resin particulates, surfaces of which are coated with inorganic powder, between an image-receiving layer and a supporter in the title sheet with the image-receiving layer receiving a transfer image from a coloring-material transfer sheet.

CONSTITUTION: In an image-receiving sheet for thermal transfer recording, in which an image-receiving layer receiving a transfer image from a coloring- material transfer sheet is formed onto a supporter, an

intermediate layer containing composite thermoplastic resin particulates, surfaces of which are coated with inorganic powder, is formed between the image-receiving layer and the supporter. The composite thermoplastic resin particulates, surfaces of which are coated with inorganic powder, are acquired by bringing the co-called thermoplastic resin particulates such as a condensation resin represented by a nylon group, a polyester group, etc., and/or polymerization addition resin particulates represented by a polyurethane group, an epoxy group, etc., addition polymerization resin particulates, etc., represented by vinyl resin particulates into contact with inorganic powder under heated conditions.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-169845

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/38		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	1 0 1 H

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-341158	(71)出願人	000192682 神崎製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目9番8号
(22)出願日	平成3年(1991)12月24日	(72)発明者	近藤 博雅 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎 製紙株式会社神崎工場内
		(72)発明者	奥村 嘉孝 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎 製紙株式会社神崎工場内
		(72)発明者	岩崎 浩 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎 製紙株式会社神崎工場内
		(74)代理人	弁理士 蓮見 勝

(54)【発明の名称】 熱転写記録用受像シート

(57)【要約】

【目的】熱昇華性染料を利用した熱転写記録用の受像シートの改良に関するもので、記録感度及び記録画質の著しく改善された受像シートを提供する。

【構成】支持体と受像層の間に無機粉体で表面コーティングしたコンボジット熱可塑性樹脂微粒子を含有する中間層を設けたことを特徴とする熱転写記録用受像シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に色材転写シートからの転写像を受理する受像層を設けてなる熱転写記録用受像シートにおいて、受像層と支持体との間に無機粉体で表面コーティングしたコンポジット熱可塑性樹脂微粒子を含有する中間層を設けたことを特徴とする熱転写記録用受像シート。

【請求項2】熱可塑性樹脂微粒子が、中空微粒子であることを特徴とする請求項1記載の熱転写記録用受像シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱転写記録用受像シートに関し、特に熱昇華性染料を利用した熱転写記録用の受像シートの改良に関するもので、記録感度及び記録画質の著しく改善された受像シートを提供するものである。

【0002】

【従来の技術】入力信号と同時に記録像の得られる熱記録方式は、装置が比較的簡単で安価な上に低騒音であるため、ファクシミリ、計算機用端末プリンター、測定器用プリンターなど多方面に利用されている。これらの熱記録方式に使用される記録媒体としては、加熱により物理的乃至化学的变化を起こして発色する記録層を設けた、所謂発色タイプ感熱記録紙が最も一般的に使用されている。しかしながら、発色タイプ感熱記録紙は製造工程中や保存中に不要な発色を起こし易く、また、記録された像の保存安定性にも劣っており、有機溶剤や化学薬品等との接触によって褪色現象を起こし易いという難点がある。

【0003】そのため、発色タイプ感熱記録紙にかわる記録媒体として、有色の色材そのものを利用した記録媒体を用いる方式が提案されており、例えば 特開昭51-15446号公報には、常温では固体または半固体状である色材を紙、ポリマーフィルムなどの支持体上に塗布しておき、支持体上の色材と記録紙とを接触させ、熱記録ヘッドにより支持体上の色材を加熱して、選択的に記録紙に転移させて記録像を得る方式が提案されている。

【0004】この記録方式では支持体上の色材を熱によって熔融、蒸発、昇華せしめ、記録紙に転移させて粘着、吸着、染着によって記録像を得るものであり、記録紙として普通紙も利用できる特徴がある。特に、色材として昇華性染料を用いる記録方式では階調性に優れた画像が得られるため、フルカラー記録用としての用途開発が進められている。

【0005】しかし、記録紙として普通紙を用いた場合には、染着が起こり難く、十分な色濃度がでにくく、且つ経時によって著しい褪色現象を起こしてしまう。そのため、特開昭57-107885号公報や米国特許第3601484号などに熱可塑性樹脂を主成分とする受像

層を形成した受像シートが提案されている。熱可塑性樹脂を主成分とする受像層を形成することによって、記録感度や保存性は一応改良されるが、特に支持体が普通紙の場合には均一な受像層が得られず、記録感度、画質ともに不十分であった。そのため、特開昭60-236794号公報、特開昭61-144394号公報等に記載の如く、支持体と受像層との間に熱可塑性樹脂などの中間層を介在させ、印字の際に色材転写シートの色材層と受像シートの受像層との密着を良くしてエアギャップ等が生じないようにし、記録感度、画質ともに向上させる方法が提案されている。

【0006】また、この中間層を特定の熱可塑性樹脂よりなる樹脂微粒子で構成し、さらに画質を改善することも提案されている（特開昭63-87286号、特開昭64-27996号、特開平1-136784号、特開平2-139293号）が、満足すべき優れた画質は得られていないのが実情である。

【0007】一方、支持体として、合成紙或は白色フィルムなどを用いることにより、良好な画質および記録感度を得ることも提案されているが、記録時に加えられる熱によって変形を起こしたり、また高価な材料であるなどの問題が残されており、満足できるものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明者等は有色の色材、特に熱昇華性染料を熱転移させる記録方式において有用な熱転写記録用受像シートの改良について鋭意研究の結果、記録感度が極めて高く、解像度、鮮明度、色濃度、ドット抜け等において極めて優れた高画質の記録層を与える受像シートを完成するに至った。

【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明は、支持体上に色材転写シートからの転写像を受理する受像層を設けてなる熱転写記録用受像シートにおいて、受像層と支持体との間に無機粉体で表面コーティングしたコンポジット熱可塑性樹脂微粒子を含有する中間層を設けたことを特徴とする熱転写記録用受像シートである。

【0010】

【作用】本発明の受像シートにおいて中間層を構成する無機粉体で表面コーティングしたコンポジット熱可塑性樹脂微粒子としては、ナイロン系、ポリエステル系等に代表される縮合系樹脂及び／又はポリウレタン系、エポキシ系に代表されるポリ付加型樹脂微粒子、ビニル系樹脂微粒子に代表される付加重合型樹脂微粒子等のいわゆる熱可塑性樹脂微粒子を加熱条件下で、無機粉体と接触させることにより得ることができる。

【0011】かかる熱可塑性樹脂微粒子は、乳化重合法、懸濁重合合法等によって樹脂を製造する際に直接製造する方法や非溶媒中での液中造粒法、さらには凍結粉碎

法、湿式粉碎法等の機械的な造粒法等によって樹脂を製造した後の加工処理等で製造される。上記の如き樹脂微粒子の中でも、ビニル系樹脂粒子は、モノマーの選択によって物性値のコントロールが容易にでき、しかも微粒子の製造も容易であるため特に好ましく用いられる。

【0012】ビニル系樹脂粒子は適当なモノマーの一種以上を選択し、所謂重合法によって合成されるが、好ましくは乳化重合法、懸濁重合法等によって水分散体の形で合成される。主成分をなすモノマーの具体例としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ビニルシクロヘキサン、メチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のビニル系モノマーが挙げられるが、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエン等のゴム系モノマーを添加して樹脂粒子の融点、軟化点、ガラス転移点を下げたり、ジビニルベンゼン等の架橋剤の添加によって逆に樹脂粒子の融点、軟化点、ガラス転移点を高くすることもできる。

【0013】また、樹脂粒子の表面特性を改質するために、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の α 、 β -エチレン系不飽和カルボン酸モノマーを添加し、共重合や高分子反応等によって変性することもできる。さらに、金属架橋によって所謂アイオノマー樹脂に変性することも可能である。更に、かかる熱可塑性樹脂微粒子の製造時に内部空隙を設けた非膨張性中空樹脂微粒子、必要時に加熱発泡させ、中空樹脂粒子として利用出来る発泡剤を含有した熱膨張性樹脂粒子等の利用も可能である。

【0014】かかる熱可塑性樹脂微粒子の表面コーティングに使用される無機粉体としては、一般のコーティング分野で使用されるいわゆる無機顔料類が使用され、例えば、クレー、カオリン、燃焼カオリン、デラミネーテッドカオリン、構造化カオリン、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、サチンホワイト、タルク、シリカ等が挙げられ、以下の表面コーティングを効率的に行うために、上記した熱可塑性樹脂微粒子の粒子径に比し、1/10以下の粒子径のものが好ましく選択使用される。

【0015】これら、無機粉体の熱可塑性樹脂微粒子の表面へのコーティングは、いわゆるメカノケミカル反応による方法、いわゆる溶剤コーティング法による方法等任意の方法で行うことができるが、好ましくは、該熱可塑性樹脂微粒子表面が熱可塑性を呈し得る加熱条件下、自由流動気体中で熱可塑性樹脂微粒子と無機粉体とを、攪拌、接触させることにより行う方法が選択される。

【0016】中でも、米国特許4722943号で例示される如く、熱可塑性樹脂微粒子として、熱膨張性樹脂

微粒子を使用し、無機粉体の表面コーティングと熱膨張性樹脂微粒子の発泡、中空微粒子化を同時に進行させる方法により得られる、コンポジット熱可塑性樹脂微粒子は、本発明において作用効果が顕著であり、好ましく利用される。

【0017】上記の如き、無機粉体で表面コーティングしたコンポジット熱可塑性樹脂微粒子は、必要により、バインダー類、助剤類と共に塗液とされ、支持体上へ塗布、乾燥することにより中間層を形成するが、バインダー類としては、例えば変性澱粉、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、メチルセルローズ、カゼイン、ゼラチン、天然ゴム等の天然あるいは半合成高分子；ポリビニルアルコール、イソプレン、ネオプレン、ポリブタジエン等のポリジエン類、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリアルケン類、ビニルハライド、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、メチルビニルエーテル等のビニル系重合体や共重合体類、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類、スチレン・ブタジエン系、メチルメタクリレート・ブタジエン・マレイン酸系等の合成ゴムラテックス等の合成高分子等の如き所謂コーティング用バインダー類が挙げられ、中でも、記録エネルギー域で熱可塑性を呈し得るバインダー類を少なくとも一種選択使用するのが望ましい。

【0018】なお、これらバインダー類の使用量は、中間層を構成する無機粉体で表面コーティングしたコンポジット熱可塑性樹脂微粒子の作用効果をそこなわない範囲内で任意に選択されることはいうまでもないが、一般的には、500重量%以下、より好ましくは0.01~200重量%使用される。中間層を構成する上記の如き組成には、更に、必要により炭酸カルシウム、タルク、カオリン、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、尿素・ホルムアルデヒド樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、グアナミン樹脂微粒子等の如き無機あるいは有機顔料類の添加も可能であるが本発明で用いるコンポジット熱可塑性樹脂微粒子の作用効果を損わない範囲で使用される。

【0019】また、例えば色調及び白色度コントロールのための染料、顔料及び/又は蛍光染料等の添加、保存性改良のための紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加、塗抹適性付与のための分散剤、湿潤剤、消泡剤等の添加など、各種助剤類を添加することもできる。なお、中間層の膜厚が1 μ mより薄いと本発明の所望の作用効果が期待できないため、1 μ m以上、より好ましくは3~50 μ m程度の膜厚を有する中間層が形成される。

【0020】かくして形成された中間層に、受像層を形成する前あるいは後に平滑化処理を施すと、得られる受像シートの記録感度を一層高めることができる。平滑化処理は例えばスーパーキャレンダーやキャストドラム等

による加熱・加圧処理によって適宜行われるが、中間層を構成するコンポジット熱可塑性樹脂微粒子の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であると、平滑化処理の効果が殆ど得られず、逆に $100\mu\text{m}$ を越えると塗工適性のみならず平滑化処理の効果も期待できないため、好ましくは $1\sim 50\mu\text{m}$ 程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0021】本発明の受像シートにおいて、上記中間層上に設けられる受像層については特に限定するものではないが、一般に昇華性染料に対して効果的な染着能を有する熱可塑性樹脂層が好ましく用いられる。受像層を構成する熱可塑性樹脂としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系モノマーの重合体及び共重合体；ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、エポキシ樹脂、ポリウレタン等の縮合系重合体；及びセルローズ系樹脂等が挙げられる。

【0022】これらの熱可塑性樹脂は単独で使用してもよいが、性質の異なる2種類以上の樹脂を併用してもよい。また、必要に応じてメチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ、澱粉、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の他の樹脂材料を含有せしめてもよく、多価イソシアネート化合物、エポキシ化合物、有機金属化合物等の反応性化合物を添加して受像層の改質をすることも可能である。しかし、受像層を構成する熱可塑性合成樹脂が熱可塑性を失わない範囲に留める必要がある。

【0023】さらに、受像層には筆記性向上等の目的で、例えば重質、軽質炭酸カルシウム、タルク、クレー、天然、合成珪酸類、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、尿素ホルムアルデヒド樹脂粉末等の無機、有機顔料や紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、離型剤、滑剤等の各種助剤を添加することもできる。受像層を形成する構成成分の中間層上への塗工量は受像シートの使用目的等に応じて適宜選択されるが、一般的には乾燥重量で $2\sim 15\text{g}/\text{m}^2$ 程度塗工される。なお、支持体としては普通紙、合成紙、合成樹脂フィルム等が適宜選択して用いられるが、熱特性に優れているため普通紙の使用が好ましい。また、ここでいう普通紙は、例えばセルローズパルプを主成分とし、紙力増強剤、サイズ剤、定着剤、無機、有機填料等を添加して普通に抄造して得られた紙、及びこれに酸化澱粉等をサイズプレスしたり、クレー等の顔料を主成分とするプレコート層を設けて表面物性を改良した紙等が含まれるが、アート紙、コート紙、キャストコート紙等の如く表面の平滑性に優れた紙が特に好ましく用いられる。

【0024】これら支持体は、中間層を設けたのち受像層を設けられるが、必要により中間層を設ける前及び／

又は後に接着性、バリエーション性、平滑性、隠蔽性等のコントロールを目的として、アンカーコート層を更に設けたり、薄膜フィルム基材を押し出しラミネート又は貼り合わせることも任意であり、公知の材料、方法が利用できる。

【0025】なお、受像層の上には、例えば特開昭59-165688号、特開昭61-27290号公報等に開示されているように、昇華染料を透過する性質のあるシリコン系樹脂等を主成分とする薄層の耐熱性剥離層を形成して、色材転写シートから染料や染料層が直接転写するのを防ぐこともできる。

【0026】かくして得られる本発明の熱転写記録用受像シートは、特に色材転写シートとして熱昇華性染料を含有するシートを用いた場合の受像シートとして、極めて優れた性能を発揮するものであり、記録感度に優れており、解像度、鮮明度、色濃度、ドット抜け等において極めて優れた高画質の記録像が得られるものである。

【0027】かかる優れた作用効果の得られる理由については必ずしも明らかではないが、中間層の構成成分である無機粉体で表面コーティングしたコンポジット熱可塑性樹脂微粒子が、熱転写記録時にその特性を発揮して記録ヘッドからの熱伝達を均質にコントロールする共に、色材転写シートと受像シートとの密着性を高めるためではないかと推測される。

【0028】本発明でいう熱昇華性染料とは、通常取り扱い条件下では受像シートと接触しても色材の転移を起さないが、例えば 60°C 以上の加熱によって初めて溶解、蒸発、昇華等によって色材の転移を起すような染料を意味し、例えばアゾ系、ニトロ系、アントラキノン系、キノリン系等に代表される分散染料、トリフェニルメタン系、フルオラン系に代表される塩基性染料、油性染料等種々の染料の中から適宜選択して使用される。

【0029】また、本発明の熱転写記録用受像シートは、例えば熱印字ユニット等の熱板、サーマルヘッド等により接触加熱する熱記録方式のみならず、赤外線ランプ、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー等の熱線輻射による非接触加熱方式による熱記録等にも有用である。

【0030】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論かかる実施例に限定されるものではない。又、特に断らない限り例中の部及び%はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

【0031】

【実施例1】酸化チタン粉体を表面コーティングしたコンポジット熱可塑性樹脂中空微粒子（商品名：F-30GS/TiO₂、粒子径： $8\sim 20\mu\text{m}$ 、中空微粒子/無機粉体比：15/85、松本油脂製薬社製）100部、ポリビニルアルコール（PVA-205、クラレ社製）5部、ポリスチレン・アクリル共重合ラテックス（商品名：セビアンA-4720、ダイセル社製）15部に水を加えて、固型分濃度30%の中間層用塗被液を

調製した。この塗被液を市販の上質紙（商品名：TKP-13、坪量 81 g/m^2 、神崎製紙社製）上に乾燥重量が 10 g/m^2 となるように塗布乾燥した。次いで、水性ポリエステル樹脂（商品名：バイロナルMD-1200、固型分34%、東洋紡績社製）を前記中間層上に乾燥重量が 8 g/m^2 となるように塗布乾燥して受像層を形成した後に鏡面仕上げした金属ロールと弾性ロールから成るスーパーカレンダーで平滑化処理（線圧 200 kg/cm ）を行った。

【0032】次いで、飽和ポリエステル樹脂（商品名：バイロン200、東洋紡績社製）100部、アミノ変性シリコンオイル（商品名：KF-393、信越シリコン社製）1.5部、エポキシ変性シリコンオイル（商品名：X-22-343、信越科学工業社製）1.5部をメチルエチルケトン／トルエン（重量比1／1）中にミキサーで攪拌しながら添加し、固型分15%の塗液を調製し、受像層上に乾燥重量で 2 g/m^2 塗布乾燥し、 100°C で2分間加熱硬化処理して熱転写記録用受像シートを得た。

【0033】

【比較例1】中間層を設けなかった以外は実施例1と同様に実施して熱転写記録用受像シートを得た。

【0034】

【比較例2】中間層用塗液として、熱膨張性中空粒子（商品名：マイクロスフェアF-30、粒子径 $10/20\text{ }\mu\text{m}$ 、松本油脂製薬社製）15部及び酸化チタン粉末（商品名：FA-55W、古河鋁業社製）85部をコンポジット熱可塑性樹脂中空微粒子100部に替えた以外は実施例1と同様に実施して熱転写記録用受像シートを得た。

*【0035】かくして得られた3種類の熱転写記録用受像シートについて、以下の如く品質比較試験を行った。即ち、青色熱昇華性染料（商品名：KST-B-714、日本化薬社製）4部、ポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックBX-1、積水化学工業社製）4部をメチルエチルケトン／トルエン（重量比1／1）100部中に溶解させ色材層形成用インキとして、背面に耐熱処理を施した厚さ $6\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム上に、乾燥重量が 1 g/m^2 になるように塗布、乾燥して、色材転写シートを作成した。

【0036】次に、色材転写シートと熱転写記録用受像シートの塗布面を重ね合せ、色材転写シートの背面から感熱ヘッドにより熱を印加（ 12 V 、 $4\sim 16\text{ msec}$ ）して受像シートの受像層面上に熱転写記録像を形成し、各受像シート及び記録像について記録濃度及び画質を下記の如く評価して、その結果を表1に示した。

【0037】〔評価〕

（記録濃度）マクベス濃度計（RD-914）にて、印加パルス巾4、7、10、13、 16 ms の5点で測定した。

（画質）ハイライト部（ 7 ms ）での画像を25倍ルーペで観察し、ドットの再現性及びドット抜けを評価した。

（評価基準）

A：ドット抜けもなく、ドット再現性も良好。

B：ドット抜けが少しあるが実用性はある。

C：ドット抜けが目立ち、実用性に難点あり。

D：ドット抜け、再現性共に悪く、実用性無し。

【0038】

*30 【表1】

	記 録 濃 度					画 質
	4 m s	7 m s	12 m s	13 m s	16 m s	
実施例 1	0.16	0.59	1.13	1.80	2.11	A
比較例 1	0.06	0.27	0.72	1.32	1.71	D
比較例 2	0.12	0.41	0.90	1.56	1.90	B

【0039】

【発明の効果】表の結果から明らかなように、本発明の実施例で得られた熱転写記録用受像シートは記録感度に

40 優れ、極めて鮮明で色濃度の高い記録画像が得られるのみならず、特に画質にも優れた熱転写記録用受像シートであった。